

## POLYISOCYANATE COMPOUND, OPTICAL MATERIAL AND PRODUCT OBTAINED BY USING THE SAME

Patent Number: JP4159275

Publication date: 1992-06-02

Inventor(s): OKUBO TAKESHI; others: 02

Applicant(s): HOYA CORP

Requested Patent:  JP4159275

Application Number: JP19900281318 19901019

Priority Number(s):

IPC Classification: C07D339/08

EC Classification:

Equivalents: JP2998982B2

### Abstract

**NEW MATERIAL:** A compound expressed by formula I (n1 is 0-3; n2 is 2-4; only one each of the substituent groups in the parenthesis can optionally be added to the 2,3,5 or 6-position of the 1,4-dithian ring).

**EXAMPLE:** 2,5-Isocyanatomethyl-1,4-dithian.

**USE:** An optical material, especially preferred as plastic lenses.

**PREPARATION:** A compound expressed by formula II is reacted with a compound expressed by formula III according to the reaction formula to provide a compound expressed by formula IV, which is then reacted with Triton B(R) to afford a compound expressed by formula V. The resultant compound expressed by formula V is further reacted with NaOH, HCl, etc., to provide a compound expressed by formula VI, which is subsequently reacted with a compound such as CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOCl or (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N to afford the objective compound such as a compound expressed by formula VII.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-159275

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 D 339/08  
// C 08 G 18/77  
G 02 B 1/04

識別記号

N F J

序内整理番号

7822-4C  
7602-4J  
7132-2K

⑭ 公開 平成4年(1992)6月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリイソシアネート化合物、それを用いて得られた光学材料及び光学製品

⑯ 特 願 平2-281318

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発明者 大久保 毅 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
 ⑲ 発明者 岡田 祐介 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
 ⑳ 発明者 上坂 昌久 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内  
 ㉑ 出願人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリイソシアネート化合物、それを用いて得られた光学材料及び光学製品。

## 2. 特許請求の範囲

1. 一般式(1)で示されることを特徴とするポリイソシアネート化合物。



(式中、 $n_1$ は0~3の整数である。また、 $n_2$ は2~4の整数であり、〔〕内の置換基は1,4-ジチアノ環の2,3,5,6位に任意にそれぞれ1つのみ付加させることができる。)

2. 請求項1に記載のポリイソシアネート化合物( $a_1$ )を少なくとも含む成分(A)と、

一分子内に二つ以上のヒドロキシル基を有する化合物( $b_1$ )、一分子内に二つ以上のメルカブ

ト基を有する化合物( $b_2$ )及び一分子内に一つ以上のヒドロキシル基と一つ以上のメルカブト基を有する化合物( $b_3$ )のうちの少なくとも一種を少なくとも含む成分(B)とを重合させることにより得られることを特徴とする光学材料。

3. 請求項2記載の光学材料を使用したことを特徴とする光学製品。

4. 光学製品がプラスチックレンズであることを特徴とする請求項3記載の光学製品。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はポリイソシアネート化合物、それを用いて得られた光学材料及び光学製品に関する。本発明のポリイソシアネート化合物は例えば光学用プラスチックレンズ材料の有用な原料として用いられる。また、上記ポリイソシアネート化合物を用いて得られた本発明の光学材料は、高屈折率、低分散で、光学的特性に優れており、レンズ、プリズム、光ファイバー、記録媒体用基板、フィルターなどの光学製品に好ましく用いられる。さら

に、高屈折率の特徴を生かした、グラス、花瓶等の装飾品も、ここでいう光学製品に含まれる。

〔従来の技術〕

プラスチックレンズはガラスに比べると軽量で割れにくく、染色が容易なため近年、各種レンズ等の光学用途に使用されている。そのためのプラスチック材料としてはポリエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)やポリメチルメタクリレート(PMMA)が一般に用いられている。これらのプラスチック材料の屈折率は1.50以下であり例えばレンズ材料に用いた場合、度数が強くなるとレンズの肉厚を厚くしなければならなくなり、軽量といったプラスチックの優位性が失われるばかりでなく、眼鏡用レンズとした場合は審美性が悪くなるので好ましくなかった。また特に、四レンズの場合はレンズの周囲の厚さが厚くなり複屈折や色収差が生じ、好ましくなかった。そのため、比重の低いプラスチックの特徴を生かしつつ、レンズの厚さを薄くでき、かつ色収差の少ない高屈折率、低分散プラスチック材料

が望まれている。そのための材料としては、テトラクロロメタキシリレンジチオールや1,3,5-トリメルカブトベンゼンと、ジイソシアネット化合物との重合体が特開昭63-46213号公報に開示されている。また、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートとジイソシアネットとの重合体が特開昭64-26622号公報に開示されている。さらには、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートとビニル化合物との重合体が特開昭63-309509号公報に開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記特開昭63-46213号公報や特開昭64-26622号公報に記載のイソシアネット化合物は屈折率が高いものの、アッペ数が低く、またこれとチオール化合物との重付加体はアッペ数が低く、また耐候性に劣るといった欠点がある。また、特開昭63-309509号公報に記載の重合体は屈折率、アッペ数が低く、また耐熱性に劣るといった欠点がある。

従って、本発明の目的は上記欠点を解消した新規なイソシアネット化合物、それを原料とした新規な光学材料及び光学製品を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記の目的を実現するためになされたものであり、本発明の新規なチオール化合物は一般式(1)に示されることを特徴とする。



(式中、 $n_1$ は0~5の整数である。また、 $n_2$ は2~4の整数であり、〔〕内の置換基は1,4-ジチアン環の2,3,5,6一位に任意にそれぞれ1つのみ付加させることができる。)

また本発明の新規な光学材料は、上記一般式(1)で示されるイソシアネット化合物( $a_1$ )を少なくとも含む成分(A)と、

一分子内に二つ以上のヒドロキシル基を有する

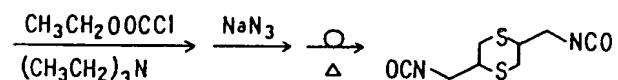
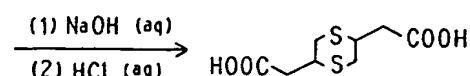
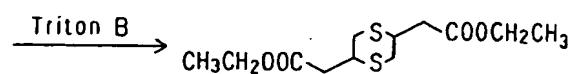
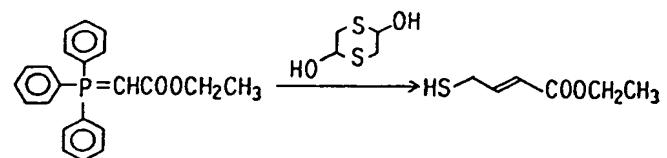
化合物( $b_1$ )、一分子内に二つ以上のメルカブト基を有する化合物( $b_2$ )及び一分子内に一つ以上のヒドロキシル基と一つ以上のメルカブト基を有する化合物( $b_3$ )のうち少なくとも一種を少なくとも含む成分(B)とを重合させることにより得られることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

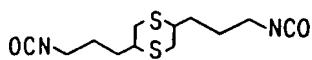
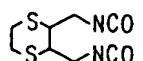
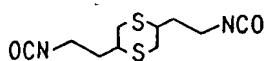
本発明の新規チオール化合物は脂環式スルフィドである1,4-ジチアン環を有することを特徴としている。この1,4-ジチアン環は、ポリイソシアネット化合物自体の屈折率及びアッペ数を高めるので、このポリイソシアネット化合物を用いて光学材料を製造した場合に、その光学材料の屈折率及びアッペ数をも高める。また、このポリイソシアネット化合物の1,4-ジチアン環は両直であるため、このポリイソシアネット化合物を用いて光学材料を製造した場合、その光学材料に高耐熱性、優れた機械的物性を与える。一般式(1)において $n_1$ が0~3の整数に限定した理由を述べる。 $n_1$ が4以上となるとポリイソシア

ネート化合物の屈折率が低下し、これを原料として得られた光学材料の屈折率が低下し、耐熱性も低下する傾向にあり好ましくない。また、一般式(1)において、 $n_1$ が2~4と記載しているのは、(1)内の置換基を1,4-ジチアソ環の2,3,5,6-位に任意にそれぞれ1つのみ付加させることができることを示している。本発明のポリイソシアネート化合物は一般式(1)において、 $n_1=1$ 、 $n_2=2$ (2,5-位)の場合、次式に示される方法により合成することができる。

(以下余白)



上記で合成方法を示した、 $n_1=1$ 、 $n_2=2$ (2,5-位)のポリイソシアネート化合物以外の、一般式(1)のポリイソシアネート化合物として以下のものが挙げられる。



次に上記一般式(1)のポリイソシアネート化合物を用いて得られる本発明の光学材料について述べると、この光学材料は、上記一般式(1)で示されたポリイソシアネート化合物(a<sub>1</sub>)を少なくとも含む成分(A)と、一分子内に二つ以上のヒドロキシル基を有する化合物(b<sub>1</sub>)、一分子内に二つ以上のメルカプト基を有する化合物(b<sub>2</sub>)及び一分子内に一つ以上のヒドロキシル基と一つ以上のメルカプト基を有する化合物(b<sub>3</sub>)のうちの少なくとも一種を少なくとも含む成分(B)とを重合反応させることにより得られる。ここに成分(A)中の一般式(1)の化合物については、既に詳述したので、その説明を省略する。

成分(A)中には、光学材料の物性等を適宜改良するために、一般式(1)で示される化合物以外に、一分子内に二つ以上のイソ(チオ)シアネート基を有する化合物を一種もしくは二種以上含んでいてもよい。これらの化合物としては、具体的にはキシリレンジイソ(チオ)シアネート、3,3'-ジクロロジフェニル-4,4'-ジイソ

(チオ)シアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソ(チオ)シアネート、ヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、イソフォロンジイソ(チオ)シアネート、2, 2', 5, 5'-テトラクロロジフェニル-4, 4'-ジイソ(チオ)シアネート、トリレンジイソ(チオ)シアネート、1, 3-ビス(イソ(チオ)シアネートメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。なお、上記イソ(チオ)シアネートとは、イソシアネートとイソチオシアネートの両者を、また、イソ(チオ)シアネート基とは、イソシアネート基とイソチオシアネート基の両者を意味する。一般式(1)で示される化合物の使用量は、成分(A)の総量に対して、0.1~100mol%であり好ましくは5~100mol%である。

成分(B)に使用されるヒドロキシル基含有化合物(b<sub>1</sub>)としては、具体的にはエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジヒドロキシベンゼン、カテコール、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、2-ヒドロキ

ルカブトプロパン、4-メルカブトフェノール等が挙げられる。

成分(A)と成分(B)の使用割合(成分(A)/成分(B))は、(イソ(チオ)シアネート基)/(メルカブト基+ヒドロキシ基)の比率が0.95から1.05の範囲内であるのが好ましい。さらに、耐候性改良のため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料などの添加剤を適宜加えてもよい。また、重合反応性向上のための触媒を適宜使用してもよく、有機スズ化合物、アミン化合物などが効果的である。

一例として本発明のポリイソシアネート化合物を用いた本発明の光学材料の製造について述べると以下の通りである。

上記成分(A)、成分(B)及び添加剤や触媒の均一混合物を公知の注型重合法、すなわちガラス製または金属製のモールドと樹脂製のガスケットを組合せた型の中に注入し、加熱して硬化させる。この時、成形後の樹脂の取り出しを容易にするためにあらかじめモールドを離型処理したり、

シェチルスルフィド等が挙げられる。また成分(B)に使用されるメルカブト基含有化合物(b<sub>2</sub>)としては1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、テトラキスマルカブトメチルメタン、ペンタエリスリトールテトラキスマルカブトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスマルカブトアセテート、2, 5-ジメルカブトメチル-1, 4-ジチアン、1, 2-ベンゼンジオール、1, 3-ベンゼンジオール、1, 4-ベンゼンジオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、1, 2-ジメルカブトメチルベンゼン、1, 3-ジメルカブトメチルベンゼン、1, 4-ジメルカブトメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメルカブトメチルベンゼン、トルエン-3, 4-ジオール、トリス(3-メルカブトプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。

また、成分(B)に使用されるヒドロキシル基およびメルカブト基含有化合物(b<sub>3</sub>)としては、2-メルカブトエタノール、2, 3-ジメルカブトプロパノール、1, 2-ジヒドロキシ-3-メ

成分(A)及び成分(B)の混合物中に離型剤を混合してもよい。重合温度は、使用する化合物により異なるが、一般には-20~+150°Cで、重合時間は0.5~72時間である。本発明の光学材料は通常の分散染料を用い、水もしくは有機溶媒中で容易に染色が可能であり、この際さらに染色を容易にするために、キャリアーを加えたり加熱しても良い。

このようにして得られた光学材料は、これに限定されるものではないが、プラスチックレンズとして特に好ましく用いられる。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### (物性の評価)

実施例及び比較例において得られたポリイソシアネート化合物およびその光学材料(重合体)の物性評価は以下の様にして行なった。

屈折率(n<sub>D</sub>)とアッペ数(v<sub>D</sub>)

アタゴ社製アッペ屈折率計3Tを用いて20°Cにて測定した。

#### 外観

肉眼により観察した。

#### 耐候性

サンシャインカーボンアークランプを装備したウエザーメーターにレンズ（光学材料を用いた光学製品）をセットし200時間経過したところでレンズを取り出し、試験前のレンズと色相を比較した。評価基準は変化なし（○）、わずかに黄変（△）、黄変（×）とした。

#### 耐熱性

リガク社製TMA装置により0.5mmのピンを用いて10gfの荷重でTMA測定を行い、10°C/minの昇温で得られたチャートのピーク温度により評価した。

#### 光学歪

シュリーレン法による目視観察を行なった。歪のないものを○、歪のあるものを×とした。

上記粘調液体（57.73g, 0.198mol）に15wt% - 水酸化ナトリウム水溶液を158.1g（0.593mol）加え、室温にて三日間攪拌した。反応混合物に活性炭を加え口過したのちに濃塩酸でpH=1となるまで酸性にした。析出した沈殿物を口過し、乾燥することによりカルボン酸33.01g（収率70.6%）を得た。

得られたカルボン酸（17.00g, 0.072mol）を25mlの水と50mlのアセトンに懸濁させ、トリエチルアミン（17.45g, 0.173mol）のアセトン溶液130mlを-5°Cにて加えた。そこへクロロギ酸エチル（18.75g, 0.173mol）のアセトン溶液43mlを-5°Cにて加え、その温度で30分間攪拌した。その後、アジ化ナトリウム（14.04g, 0.216mol）の水86ml溶液を-10°Cにて加え、2.5時間攪拌した。反応混合物を氷水500ml中に投入し、ベンゼンで抽出し、抽出液を水洗した後、無水硫酸マグネシウム

#### （実施例1）

本発明のポリイソシアネート化合物である2.

5-イソシアネートメチル-1,4-ジチアン

（一般式〔1〕においてn<sub>1</sub>=1, n<sub>2</sub>=2 (2,

5-位) ) の製造例

（カルボエトキシメチレン）トリフェニルフォスフォラン（91.68g, 0.263mol）、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジチアン（22.04g, 0.145mol）およびベンゼン500mlの混合物を60°Cにて一時間攪拌した。反応混合物は懸濁状態から透明な溶液となった。減圧下、ベンゼンを留去し析出した結晶からイソブロピルエーテルで目的物を抽出した。抽出液からイソブロピルエーテルを留去したのち残渣を減圧蒸留し、62-67°C/1.5mmHgの留分、22.9g（収率59.6%）を回収した。

このものを310mlのクロロホルムに溶解し、0.156mlのTriton Bを加え30分間、還流した。反応混合物からクロロホルムを留去することにより粘調液体を得た。

で乾燥した。このベンゼン溶液を口過し、口液を60°Cに加熱した。1時間後、窒素の発生がなくなったのでベンゼンを留去し、残渣をエチルエーテルで再結晶し、白色の針状結晶10.00g（カルボン酸からの収率60.4%）を得た。このものはIRスペクトルよりイソシアネート基による吸収があったため（2257cm<sup>-1</sup>）、目的物であることがわかった。

この新規ポリイソシアネート化合物のIRスペクトルを第1図に示す。

#### （実施例2）

本発明の光学製品の製造例

実施例1で得られた2,5-ジイソシアネートメチル-1,4-ジチアン（表1中でSIC-1と表示）0.1mol、2,5-ジメルカブトメチル-1,4-ジチアン（表1中でDMMDと表示）0.1molおよびジブチルスズシラウレート（表1中でDBTLと表示）1×10<sup>-4</sup>molの混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、50°Cで10時間、その後60

℃で5時間、さらに120℃で3時間加熱重合させプラスチックレンズを得た。得られたプラスチックレンズの諸物性を表1に示す。表1から、本実施例2の重合体は無色透明であり、屈折率( $n_d$ )は1.68と非常に高く、アッペ数( $\nu_d$ )も37と高い(低分散)ものであり、耐候性、耐熱性(120℃)に優れ、光学歪の無いものであった。

## (実施例3～9)

本発明の他の光学製品の製造例

表1に示したモノマー組成物を使用した以外は実施例2と同様の操作を行ない、プラスチックレンズを得た。これらのプラスチックレンズの諸物性を実施例2の重合体の諸物性と共に表1に示す。表1から、本実施例3～9のプラスチックレンズは無色透明であり、屈折率( $n_d$ )は1.63～1.68と非常に高く、アッペ数( $\nu_d$ )も39～42と高い(低分散)ものであり、耐候性、耐熱性(106～124℃)に優れ、光学歪の無いものであった。

と共に表1に示した。表1から、本比較例2のプラスチックレンズは屈折率が1.68と高く、耐熱性(128℃)にも優れているが黄色であり、アッペ数が低い上に耐候性に劣り、光学歪が観察された。また、本比較例3のプラスチックレンズは、無色透明で、耐熱性(113℃)、耐候性は優れていたが、屈折率が1.57と低く、光学歪が観察された。

(以下余白)

## (比較例1)

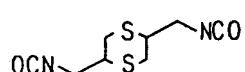
ベンタエリスリトールテトラキスマルカブトブロピオネート(表1中でPETMPと表示)0.1mol、m-キシリレンシイソシアネート(表1中でXD1と表示)0.2molおよびシブチルスズジラウレート(表1中でDBTLと表示) $1 \times 10^{-3}$ molの混合物を均一に攪拌し、二枚のレンズ成形用ガラス型に注入し、50℃で10時間、その後60℃で5時間、さらに120℃で3時間加熱重合させプラスチックレンズを得た。得られたプラスチックレンズの諸物性を表1に示す。表1から、本比較例のプラスチックレンズは無色透明で光学歪も観察されなかったが、 $n_d$ / $\nu_d$ が1.59/36と低く、耐熱性も86℃と劣っていた。

## (比較例2、3)

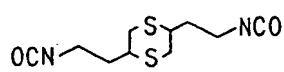
表1に示したモノマー組成物を使用した以外は比較例1と同様の操作を行ない、プラスチックレンズを得た。これらのプラスチックレンズの諸物性を実施例2～10、比較例1の重合体の諸物性

実施例	成分(A) (mol)	成分(B) (mol)	触媒	n <sub>D</sub> / nd	外観	耐熱性	耐候性	光学歪
2	SIC-1 (0.1)	DMMD (0.1)	DBTDL (1×10 <sup>-4</sup> )	1.68/37	無色透明	120	○	○
3	"	DMMD (0.06) PETMA (0.02)	"	1.65/40	"	122	○	○
4	"	DMMD (0.06) PETMP (0.02)	"	1.64/41	"	116	○	○
5	SIC-2 (0.1)	DMMD (0.07) TG (0.02)	"	1.63/42	"	108	○	○
6	SIC-3 (0.1)	HES (0.07) TMP (0.02)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.63/42	"	118	○	○
7	"	TMPIC (0.067)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.65/39	"	124	○	○
8	SIC-2 (0.1)	DMMD (0.07) DMP (0.02)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.64/41	"	109	○	○
9	SIC-4 (0.1)	PETMA (0.035) DMP (0.02)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.63/42	"	110	○	○
10	SIC-4 (0.1) H <sub>2</sub> XDI (0.03)	DMMD (0.13)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.65/40	"	106	○	○
比較例	成分(A) (mol)	成分(B) (mol)	触媒	n <sub>D</sub> / nd	外観	耐熱性	耐候性	光学歪
1	XDI (0.2)	PETMP (0.1)	DBTDL (1×10 <sup>-4</sup> )	1.59/36	無色透明	86	△	○
2	TDI (0.1)	XDT (0.06) PETMA (0.02)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.68/25	黄色	128	×	×
3	IPDI (0.1)	MES (0.1)	(1×10 <sup>-4</sup> )	1.57/40	無色透明	113	○	×

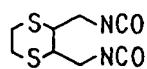
表1の略号表



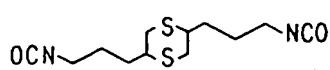
(SIC-1)



(SIC-2)



(SIC-3)



(SIC-4)

XDI : m-キシリレンジイソシアネート

DMMD : 2,5-ジメルカブトメチル-1,4-ジチアン

PETMP : ベンタエリスリトールテトラキスマルカブトプロピオネート

TMP : トリメチロールプロパン

PETMA : ベンタエリスリトールテトラキスマルカブトアセテート

IPDI : イソフォロンジイソシアネート

H<sub>2</sub>XDI : 1,3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン

DMP : ジメルカブトプロパノール

TMPIC : トリス(3メルカブトプロピル)イソシアヌレート

TG : チオグリセロール

HES : 2-ヒドロキシエチルスルフィド

XDT : キシリレンジチオール

DBTL : ジブチルスズジラウレート

TDI : トリレンジイソシアネート

MES : 2-メルカブトエチルスルフィド

## (発明の効果)

本発明の新規ポリイソシアネート化合物は、1,4-ジチアン環を有するので、屈折率及びアッペ数が高く、一分子内に二つ以上のヒドロキシル基を有する化合物、一分子内に二つ以上のメルカブト基を有する化合物及び一分子内に一つ以上のヒドロキシル基と一つ以上のメルカブト基を有する化合物のうちの少なくとも一種と容易に重合反応し光学材料を与える。また、このポリイソシアネート化合物を用いて得られた本発明の光学材料は、1,4-ジチアン環を主鎖に含むので、屈折率、アッペ数が高く、耐熱性、耐候性、透明性に優れているので、眼鏡レンズ、カメラレンズ等のレンズ、プリズム、光ファイバー、光ディスク、磁気ディスク等に用いられる記録媒体用基板、フィルターなどの光学製品に好ましく用いられる。

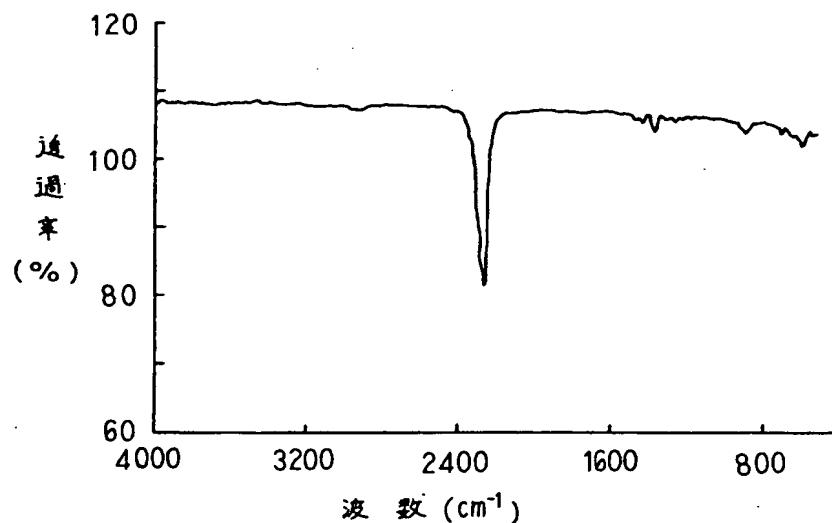
さらに、高屈折率の特徴を生かしたグラス、花瓶等の装飾品にも用いられる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られたポリイソシアネ

ート化合物のIRスペクトルを示す図である。

特許出願人 ホーヤ株式会社



第1図